

PAT-NO: JP405339696A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 05339696 A

TITLE: HIGH CORROSION RESISTANT COMPOSITE THERMAL-SPRAYED STEEL
PLATE FOR BOTTOM PLATE OF TANK

PUBN-DATE: December 21, 1993

INVENTOR-INFORMATION:

NAME
KATO, CHUICHI
YOSHIDA, KOTARO
SUZUMURA, KEITA
ENDO, HIDEKAZU

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME COUNTRY
NIPPON STEEL CORP N/A

APPL-NO: JP04169984

APPL-DATE: June 5, 1992

INT-CL (IPC): C23C004/08, C23C028/02

US-CL-CURRENT: 427/456

ABSTRACT:

PURPOSE: To prevent the corrosion of the bottom plate of a tank for oil storage by furthermore forming Zn coating having specified Al concn. on the surface of a thick plate applied with Zn spray coating having specified thickness.

CONSTITUTION: On the surface of a thick steel plate 1, Zn coating 2 is formed by thermal spraying by 100 to 400 μ m thickness, and on its surface, Al-Zn coating 3 contg. 5 to 55% Al is formed by thermal spraying by 10 to 40 μ m thickness. In this way, the objective composite thermal-sprayed steel plate by which the corrosion of the bottom plate of a tank for the storage of oil such as crude oil and petroleum is prevented and capable of attaining freedom from maintenance can be obtd.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

DERWENT-ACC-NO: 1994-032133

DERWENT-WEEK: 199740

COPYRIGHT 2008 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: High corrosion resistant composite thermal spray coated
steel sheet is coated with zinc@ layer and aluminium@
contg. zinc@ layer

INVENTOR: ENDO H; KATO C ; SUZUMURA K ; YOSHIDA K

PATENT-ASSIGNEE: NIPPON STEEL CORP[YAWA]

PRIORITY-DATA: 1992JP-169984 (June 5, 1992)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
JP 05339696 A	December 21, 1993	JA
JP 2650007 B2	September 3, 1997	JA

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 05339696A	N/A	1992JP-169984	June 5, 1992
JP 2650007B2	Previous Publ	1992JP-169984	June 5, 1992

INT-CL-CURRENT:

TYPE	IPC	DATE
CIPP	C23C4/08	20060101
CIPS	C23C28/02	20060101

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 05339696 A

BASIC-ABSTRACT:

The corrosion resistant composite thermal spray coated steel sheet has a 100-400 micron thick Zn-coating formed on the surface of a heavy gauge steel sheet by thermal spraying, and 10-40 micron thick Zn-coating contg. 5-50% Al formed on the Zn-coating by thermal spraying.

USE - Used for preventing bottom plate of oil storage tanks from corrosion, achieving a bottom plate requiring no maintenance.

TITLE-TERMS: HIGH CORROSION RESISTANCE COMPOSITE THERMAL SPRAY COATING STEEL
SHEET ZINC@ LAYER ALUMINIUM@ CONTAIN

DERWENT-CLASS: H03 M13

CPI-CODES: H03-G; M13-C; M14-K;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: 1994-014929

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the high-corrosion-resistance composite-spraying steel plate of aluminum-Zn and Zn which are used for the bottom plate of batch oil tanks, such as a crude oil and petroleum, and are effective on corrosion resistance.

[0002]

[Description of the Prior Art] Although batch oil tanks, such as a crude oil and petroleum, are generally installed on the Masago ground foundation or the asphalt sand foundation and long term use is carried out, a tank bottom plate (steel plate) produces considerable intense corrosion. Since it also becomes leading to destruction of a tank from a corrosion hole when extreme, it is very important to prevent this corrosion. As for the cause of the corrosion of a tank bottom plate, the tank bottom plate touches the spread foundation ground. It thinks for producing dew condensation on the bottom plate surface for the rain which invades from the moisture or the tank circumference which oozes out from underground. The method mainly taken in order to prevent this corrosion conventionally is electric anticorrosion. Namely, although corrosion prevention is carried out by putting a tank bottom plate on a cathode by the impressed current system or a sacrificial anode method, In these methods, since uniform current distribution is not acquired and hydrogen occurs in the becoming [perfect corrosion prevention] and bottom plate side, it has big problems, like the problem of the hydrogen embrittlement of a steel plate crops up. Although using a corrosion prevention steel plate (aluminum covering) is also exhibited by JP,57-171658,A, as for this, utilization has not been carried out yet.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Once localized corrosion arises [according to this invention persons' experimental result] to aluminum in the case of the art shown in said

publication before examination, for an oxide layer, a sacrifice anticorrosive effect will be very weak and it will think for going on accelerative. That is, in the point which prevents the corrosion of a tank bottom plate thoroughly, conventional technology includes very many problems, and the high-corrosion-resistance steel plate which prevents the corrosion of a tank bottom plate thoroughly is not developed. The purpose of this invention solves the fault of above-mentioned tank bottom plate corrosion control, and there is in providing the high corrosion resistance composite-spraying steel plate which can attain maintenance free-ization of a tank bottom plate.

[0004]

[Means for Solving the Problem]A gist of this invention for attaining such a purpose, Not less than 10-micrometer formation [40 micrometer or less thermal-spraying] of the Zn tunic which carries out not less than 100-micrometer thickness [400 micrometer or less] thermal-spraying formation of the Zn tunic, and contains 55% or less of aluminum in the steel-plates surface not less than 5 more% on this surface is carried out, and it is a high-corrosion-resistance composite-spraying steel plate for tank bottom plates characterized by things. Hereafter, this invention is explained still in detail. As a result of this invention persons' inquiring for moisture of the basic ground paying attention to a corrosion cause of a tank bottom plate, corrosion was the most intense when 50 to 80% of moisture content was included, and it found out that the corrosion was the localized corrosion in a place where a steel plate contacts sand granules. That is, when the thin water screen carries out dew condensation generation in a steel sheet surface, differential aeration corrosion is produced and Cl ions are contained by this moisture especially in a seashore reclaimed ground, it is thought that it corrodes violently. Therefore, since it gets wet and is always in a state, if covered with metal with a sacrifice corrosion prevention result, a sacrifice anticorrosive effect will be demonstrated and the corrosion prevention of the steel plate will be carried out. In fact, corrosion resistance is [steel plate / which carried out thermal spraying of the Zn / plain steel] good. However, when it always gets wet as everyone knows and is in a state, in order that a firm zincic acid-ized tunic may not form Zn coated steel board, corrosion of Zn produces it fairly. This invention persons discovered that an aluminum-Zn tunic showed high corrosion resistance, as a result of studying various sprayed coating films which demonstrate corrosion resistance in such an environment. As very new discovery, rather than Zn tunic, although natural electrode potential of an aluminum-Zn tunic was **, it found out that this potential was reversed the early stages of corrosion as corrosion advanced. If the upper aluminum-Zn tunic demonstrates the high corrosion resistance anticorrosive effect at first, corrosion advances and a part of aluminum-Zn tunic corrodes when this makes an aluminum-Zn tunic the upper layer, uses Zn tunic as a lower layer and a sprayed coating film is constituted, Lower layer Zn tunic means delaying corrosion advance which carried out the corrosion prevention of the aluminum-Zn tunic.

[0005]Not less than 5% of 55% or less of Al concentration of an aluminum-Zn tunic is suitable. That is, there are few corrosion-resistant effects at less than 5%, and it is because a natural-electrode-potential difference with Zn tunic becomes large too much at more than 55%. Zn tunic thickness may be not less than 100 micrometers 400 micrometers or less. Less than 100 micrometers is insufficient in order to make it maintenance free when it is considered as the ten-year minimum tenure of use of a tank, and it is because thickness of what can secure a life over a long period of time becomes thick too much and it becomes impossible to secure adhesion with a ground steel plate at more than 400 micrometers. The upper aluminum-Zn tunic thickness may be not less than 10 micrometers 40 micrometers or less. Since a pinhole remains in less than 10 micrometers, corrosion resistance is not secured, and judging from potential difference of an aluminum-Zn tunic and Zn tunic, since aluminum-Zn tunic thickness has about 1/10 optimal Zn coating thickness Mino, Since the degree which lower layer Zn tunic exhausts although the corrosion prevention of this is carried out was intense when it was more than 40 micrometers and a localized corrosion hole arises, it could be not less than 10 micrometers 40 micrometers or less. Although film formation is performed by thermal spraying like ****, thermal spraying is good by any methods, such as the usual electric arc spraying (a wire rod, a granular material) and a plasma metal spray. What is necessary is to carry out Zn thermal spraying of the scale of steel plates by a blast, after carrying out surface control, derusting and, and just to perform aluminum-Zn thermal spraying, immediately after reaching predetermined thickness.

[0006]

[Example]Hereafter, this invention is concretely explained based on an example. Drawing 1 is a section lineblock diagram of this invention, and, as for the numerals 1, Zn sprayed coating film and the numerals 3 of steel plates and the numerals 2 are aluminum-Zn sprayed coating films. The result of having measured the natural electrode potential of aluminum-Zn layer and a Zn layer in the first place was first shown in Table 1. Like [it is ***** from the table and], although an aluminum-Zn tunic is ** from Zn tunic at first, it will reverse, if time passes, and this invention 1 has the capability for Zn tunic to carry out the corrosion prevention of this, when localized corrosion arises on corrosion prevention and an aluminum-Zn tunic in aluminum-Zn at first. On the other hand, although the Al concentration of the 58%aluminum-Zn film material exceeding 55% used as comparison material is the same as that of this invention the early stages of corrosion, as for after corrosion, potential difference becomes large too much.

[Table 1]

Al-Zn被膜とZn被膜のタンク底暴露試験後の自然電極電位

	供 試 材	測定被膜	腐食初期	1. 5 年後
本発明 1	16%Al-Zn被膜 (20 μ m) /Zn被膜 (200 μ m)	Al-Zn被膜	-0.85V	-0.78V
		Zn被膜	-0.62V	-0.95V
比較材 1	58%Al-Zn被膜 (20 μ m) /Zn被膜 (200 μ m)	Al-Zn被膜	-0.87V	-0.56V
		Zn被膜	-0.63V	-0.96V

[0007]Next, the result of having investigated the corrosion resistance and adhesion was shown in Table 2 using various sample boards to which the presentation of an aluminum-Zn tunic, thickness, and the thickness of Zn tunic were changed. In the case of the comparison material 1-6, less than 5% of thing runs short of [the Al concentration in an aluminum-Zn tunic] corrosion resistance like [it is ***** and] from the table.

Adhesion of corrosion resistance is poor sufficiently but, and the thing exceeding 55% does not bear practical use.

Less than 10 micrometers in thickness of an aluminum-Zn tunic, the thing of more than 40 micrometers, and a thing with a Zn tunic thickness of less than 100 micrometers have bad corrosion resistance, and although corrosion resistance is good, adhesion does not bear bad the thing of 400 micrometers of more than Zn tunics at practical use. On the other hand, in the case of this inventions 7-9, corrosion resistance and adhesion are excellent. In Table 2, *1 is a laboratory, O is fitness and x of the tunic corrosion amount and *2 which calculated the amount of the maximum localized corrosion produced when it is immersed for one year at a room temperature into the Masago ground of 64% of water content by having increased it 10 times is poor at a rigid-angle-bending test result.

[Table 2]

耐食性と密着性

		供 試 材	耐食性*1	密着性*2
比較材	1	3% Al-Zn 10 μ m - Zn 100 μ m	被膜消失	○
	2	58% Al-Zn 20 μ m - Zn 200 μ m	被膜消失	○
	3	16% Al-Zn 8 μ m - Zn 200 μ m	被膜消失	○
	4	16% Al-Zn 42 μ m - Zn 400 μ m	被膜消失	○
	5	16% Al-Zn 35 μ m - Zn 450 μ m	90 μ m	×
	6	16% Al-Zn 10 μ m - Zn 95 μ m	被膜消失	○
本発明	7	16% 9%Al-Zn 10 μ m - Zn 100 μ m	95 μ m	○
	8	20% Al-Zn 20 μ m - Zn 200 μ m	90 μ m	○
	9	55% 9%Al-Zn 35 μ m - Zn 350 μ m	80 μ m	○

[0008]

[Effect of the Invention] In this invention, not less than 10-micrometer formation [40 micrometer or less thermal-spraying] of the Zn tunic which carries out 400-micrometer or less formation [not less than 100 micrometer thickness thermal-spraying] of the Zn tunic, and contains 55% or less of aluminum in this surface not less than 5 more% on the steel-plates surface is carried out.

Therefore, the obtained high-corrosion-resistance composite-spraying steel plate for tank bottom plates does so the effect which could make the life of the tank bottom plate extend substantially, therefore it not only can reduce a maintenance cost substantially, but was

extremely excellent in the field of safety reservation of a tank compared with the conventional electrolytic protection etc.

[Translation done.]

特開平5-339696

(43)公開日 平成5年(1993)12月21日

(51)Int.Cl.⁴C 23 C 4/08
28/02

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平4-169984

(22)出願日 平成4年(1992)6月5日

(71)出願人 000008855

新日本製鐵株式会社
東京都千代田区大手町2丁目6番3号

(72)発明者 加藤 忠一

千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式
会社技術開発本部内

(72)発明者 吉田 耕太郎

千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式
会社技術開発本部内

(72)発明者 鈴木 恵太

千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式
会社技術開発本部内

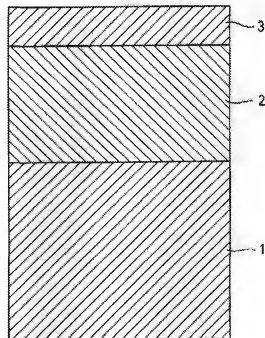
(74)代理人 弁理士 阿部 稔

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 タンク底板用高耐食性複合溶射鋼板

(57)【要約】

【目的】 原油や石油等の油貯蔵タンク底板の腐食を防止し、メンテナンスフリー化を図ることが可能な高耐食性の複合溶射鋼板を提供する。

【構成】 厚鋼板表面に、Zn被膜を厚み100 μ m以上400 μ m以下溶射形成し、該表面に更に5%以上5%以下のA1を含むZn被膜を10 μ m以上40 μ m以下溶射形成する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 厚鋼板表面上、Zn被膜を厚み100 μ m以上400 μ m以下溶射形成し、該表面上更に5%以上55%以下のAlを含むZn被膜を10 μ m以上40 μ m以下溶射形成してなることを特徴とするタンク底板用高耐食性複合溶射鋼板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、原油、石油等の油貯蔵タンクの底板に使用されて耐食性上、効果のあるAl-ZnとZnとの高耐食性複合溶射鋼板に関するものである。

【0002】

【従来の技術】原油、石油等の油貯蔵タンクは、一般に真砂土基礎やアスファルトサンド基礎上に設置され長期間使用されるが、タンク底板（鋼板）が相当激しい腐食を生じる。極端な場合、腐食孔からタンクの破壊につながることもなるため、この腐食を防止することが極めて重要である。タンク底板の腐食の原因は、タンク底板が直接基礎土と接触しており、地中から滲み出す水分あるいはタンク周囲から侵入する雨のため底板表面に結露を生じるためと考えられる。従来、この腐食を防ぐために主に採られている方法は、電気防食である。即ち、外部電源方式や犠牲陰極方式で、タンク底板をカソードに置くことによって防食するものであるが、これらの方法では、均一な電流分布が得られないために完全防食にはならないこと、および底板間で水素が発生するので鋼板の水素脆性の問題が出ること等の大きな問題点を有している。また、防食鋼板（Al被覆）を用いることも、特開昭57-171658号を報により公開されているが、これはまだ実用化はされていない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らの実験結果によれば、前記公開公報に示された技術の場合、Alに一旦局部腐食が生じると、酸化被膜のために犠牲防食効果が極めて弱く、加速的に進行するためと考えられる。すなわち、従来技術はタンク底板の腐食を完全に防げ点においては、極めて多くの問題点を含んでおり、タンク底板の腐食を完全に防止する高耐食性鋼板は開発されていない。本発明の目的は、上述のタンク底板防食法の欠点を解決し、タンク底板のメンテナンスフリー化を図ることが可能な高耐食性の複合溶射鋼板を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】このような目的を達成するための本発明の要旨は、厚鋼板表面上、Zn被膜を厚み100 μ m以上400 μ m以下溶射形成し、該表面上更に5%以上55%以下のAlを含むZn被膜を10 μ m以上40 μ m以下溶射形成してなることを特徴とするタンク底板用高耐食性複合溶射鋼板である。以下、本発

明を更に詳細に説明する。本発明者らは、タンク底板の腐食原因を基礎土の水分に着目して研究した結果、腐食は50～80%の水分量を含む時に最も激しく、かつその腐食は砂粒と鋼板が接触する場所での局部腐食であることを見いだした。即ち、この水分によって薄い水膜が鋼板表面に結露生成し、通気差腐食を生じ、特に海岸埋め立て地でCl⁻イオンが含まれている場合は激しく腐食すると考えられる。したがって、常時、濡れ状態にあるので、犠牲防食効果のある金属で被覆されていれば、犠牲防食効果が発揮され、鋼板が防食されることになる。事実、Znを溶射した鋼板では、普通鋼に比べて耐食性が良い。しかし、周知の通り常時濡れ状態にある時はZn被覆鋼板は強固な亜鉛酸被膜が形成しないためにZnの腐食が相当生じる。本発明者らは、このような環境で耐食性を発揮する溶射被膜を種々研究した結果、Al-Zn被膜が高耐食性を示すことを発見した。さらに、極めて新規な発見として、腐食初期はAl-Zn被膜の自然電位はZn被膜よりも卑であるが、腐食が進行するにしたがい、この電位が転移することを見いだした。このことは、Al-Zn被膜を上層に、Zn被膜を下層にして溶射被膜を構成した場合、最初は上層のAl-Zn被膜がその高耐食性の防食効果を発揮し、腐食が進行してAl-Zn被膜の一部が腐食すると、下層のZn被膜がAl-Zn被膜を防食した腐食進行を遅らせることを意味している。

【0005】Al-Zn被膜のAl濃度は5%以上55%以下が適当である。即ち、5%未満では耐食性の効果が少く、55%超ではZn被膜との自然電位電圧差が大きくなりすぎるためである。Zn被膜膜厚は100 μ m以上400 μ m以下とする。100 μ m未満ではタンクの最低使用年数を10年とした時に、メンテナンスフリーにするために不十分であり、400 μ m超では長期耐用年数が確保できるものの膜厚が厚くなりすぎて下地鋼板との密着性が確保できなくなるためである。上層のAl-Zn被膜膜厚は、10 μ m以上40 μ m以下とする。10 μ m未満ではピンホールが残存するため耐食性が確保されず、またAl-Zn被膜とZn被膜との電位差から判断してAl-Zn被膜膜厚はZn被膜膜厚の10分の1程度が最適であるので、40 μ m超だと局部腐食孔が生じた際にこれを防食するための下層のZn被膜が消耗する度合いが激しいため、10 μ m以上40 μ m以下とした。被膜形成は上述の如く溶射で行うが、溶射は通常のアーク溶射（線材、粉体）、プラズマ溶射等どのような方法によってもよい。厚鋼板の黒皮をブラストによって除根・表面調整した後Zn溶射し、所定の膜厚に達した後、直ちにAl-Zn溶射を行えばよい。

【0006】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明する。図1は本発明の断面構成図であり、符号1は厚鋼板、符号2はZn溶射被膜、符号3はAl-Zn溶射

被膜である。まず第一に、Al-Zn層とZn層の自然電極電位を測定した結果を表1に示した。同表から明かなように、本発明1は最初Al-Zn被膜がZn被膜より早であるが、時間が経過すると逆転し、最初Al-Znで防食、Al-Zn被膜に局部腐食が生じるとZn*

*n被膜がこれを防食する能力を有する。これに対し、比較材として用いたAl濃度が5%を超える58%Al-Zn被膜材は、腐食初期は本発明と同様であるが、腐食後は電位差が大きくなりすぎる。

【表1】

Al-Zn被膜とZn被膜のタンク底暴露試験後の自然電極電位

	供 試 材	測定被膜	腐食初期	1.5年後
本発明1	16%Al-Zn被膜 (20 μ m) /Zn被膜 (200 μ m)	Al-Zn被膜	-0.85V	-0.78V
		Zn被膜	-0.62V	-0.95V
比較材1	58%Al-Zn被膜 (20 μ m) /Zn被膜 (200 μ m)	Al-Zn被膜	-0.87V	-0.56V
		Zn被膜	-0.63V	-0.96V

【0007】次に、Al-Zn被膜の組成、厚み、Zn被膜の厚みを変化させた種々の試験材を用いて、その耐食性と密着性を調査した結果を、表2に示した。同表から明かなように、比較材1～6の場合は、Al-Zn被膜中のAl濃度が5%未満のものは耐食性が不足しており、5%を超えるものは耐食性は十分だが密着性が不良で、実用に耐えない。さらに、Al-Zn被膜の厚み10 μ m未満、40 μ m超のもの及びZn被膜厚み100 μ m未満のものは耐食性が悪く、Zn被膜400 μ m※

※超のものは耐食性はよいものの、密着性が悪く実用に耐えない。これに対し本発明7～9の場合は耐食性および密着性が優れている。表2において、*1は、実験室で、含水率64%の真砂土中に、室温で1年間浸漬した際に生じる最大局部腐食量を10倍して計算した被膜腐食量、*2は、直角曲げ試験結果で、○は良好、×は不良である。

【表2】

耐 食 性 と 密 着 性

		供 試 材	耐食性*1	密着性*2
比 較 材	1	3% Al-Zn 10 μ m - Zn 100 μ m	被膜消失	○
	2	58% Al-Zn 20 μ m - Zn 200 μ m	被膜消失	○
	3	16% Al-Zn 8 μ m - Zn 200 μ m	被膜消失	○
	4	16% Al-Zn 42 μ m - Zn 400 μ m	被膜消失	○
	5	16% Al-Zn 35 μ m - Zn 450 μ m	90 μ m	×
	6	16% Al-Zn 10 μ m - Zn 95 μ m	被膜消失	○
本 発 明	7	16% 96Al-Zn 10 μ m - Zn 100 μ m	95 μ m	○
	8	20% Al-Zn 20 μ m - Zn 200 μ m	90 μ m	○
	9	55% 96Al-Zn 35 μ m - Zn 350 μ m	80 μ m	○

【0008】

【発明の効果】本発明によれば、厚鋼板表面に、Zn被膜を厚み100 μ m以上400 μ m以下溶射形成し、該表面に更に5%以上55%以下のAlを含むZn被膜を10 μ m以上40 μ m以下溶射形成するので、得られたタンク底板用高耐食性複合溶射鋼板は、タンク底板の耐用年数を大幅に延長させることができ、そのため従来の電気防食法等に比べ維持コストを大幅に低減することができるばかりでなく、タンクの安全性確保の面でも極めて*

*で優れた効果を奏する。

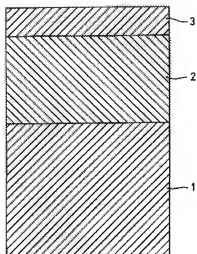
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のタンク底板用高耐食性複合溶射鋼板の断面図である。

【符号の説明】

- 1 厚鋼板
- 2 Zn溶射被膜
- 3 Al-Zn溶射被膜

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 遠藤 英一
千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式
会社技術開発本部内